

⑫ 公開特許公報(A)

平1-135541

⑬ Int. Cl.

B 01 J 29/22
B 01 D 53/36
B 01 J 29/32

識別記号

104

庁内整理番号

A-6750-4G
A-8516-4D
A-6750-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 排気ガス浄化用触媒

⑯ 特 願 昭62-292915

⑰ 出 願 昭62(1987)11月19日

⑱ 発 明 者 田 中 徹 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 松 本 伸 一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑱ 発 明 者 立 石 修 士 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キヤタラー工業株式会
社内
⑱ 発 明 者 村 木 秀 昭 愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会
社豊田中央研究所内
⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1
所
⑳ 代 理 人 弁理士 専 優 美 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

2 特許請求の範囲

Pt, Pd, Rh, Ir, Ruから選択される1種以上の金属でイオン交換されたゼオライトから成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は自動車の排気ガス浄化用触媒、特に空燃比がリーン側となる酸素過剰雰囲気においてもNO_xを高率に浄化できる触媒に関するものである。

<従来の技術>

自動車の排気ガス浄化用触媒として、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸化物(NO_x)の還元を同時に行う触媒が汎用されている。このような触媒は、例えば特公昭58-20307号公報にもみられるように、耐火性担体上のアルミナコート層に、Pd, Pt, Rh

等の貴金属、及び場合により助触媒成分としてCe, La等の希土類金属又はNi等のベースメタル酸化物を添加したものが殆んどである。

かかる触媒は、エンジンの設定空燃比によって浄化特性が大きく左右され、希薄混合気つまり空燃比が大きいリーン側では燃焼後も酸素(O₂)の量が多くなり、酸化作用が活発に、還元作用が不活発になる。この逆に、空燃比の小さいリッチ側では酸化作用が不活発に、還元作用が活発になる。この酸化と還元のバランスがとれる理論空燃比(A/F=14.6)付近で触媒は最も有効に働く。

従って、触媒を用いる排気ガス浄化装置を取付けた自動車では、排気系の酸素濃度を検出して、混合気を理論空燃比付近に保つようフィードバック制御が行なわれている。

<発明が解決しようとする問題点>

一方、自動車においては低燃費化も要請されており、そのためには通常走行時なるべく酸素過剰の混合気を燃焼させればよいことが知られ

PTO 2003-3412

S.T.I.C. Translations Branch

ている。しかしそうすると空燃比がリーン側の酸素過剰雰囲気となって、排気ガス中の有害成分のうちHC、COは酸化除去できても、NO_xは触媒床に吸着したO₂によって活性金属との接触が妨げられるために、還元除去できないという問題があった。そのため従来、触媒によって高濃度の排気ガス浄化を図る自動車にあっては混合気を希薄にすることができなかった。

本発明は上記問題点を解決するために為されたものであり、その目的とするところは、リーン側でもNO_xを還元除去でき理論空燃比からリーン側の広い領域にわたって全ての有害成分を十分に除去し得る排気ガス浄化用触媒を提供することである。

<問題点を解決するための手段>

そのための本発明の排気ガス浄化用触媒は、Pt、Pd、Rh、Ir、Ruから選択される1種以上の金属でイオン交換されたゼオライトから成ることを特徴とする。

本触媒は、ゼオライトを構成するために本来

体にウォッシュコートした後焼成すればよい。或は、合成ゼオライトをウォッシュコートした後イオン交換するようにしてもよい。

<作用>

ゼオライトは別名分子篩いと言われているように分子の大きさと並ぶ数Å単位の細孔を有している。そのためNO_xが細孔に選択的に取り込まれる。細孔中にはイオン交換により導入された金属の活性サイトが存在するため、そこにNO_xが吸着し反応を起こす。

<実施例>

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

a) スラリー調製

バインダーとして、Si/Al比が3.0となるように混合されたシリカゾルとアルミナゾルの混合物60部に、ゼオライト(Si/Al比3.0; 最大細孔径5.4Å)粉末100部及び水60部を加えて充分攪拌し、硝酸アルミニウム溶

存在している陽イオン(例えばNa⁺, K⁺)が、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru又はそれらの幾種かで置換されたゼオライトであればよく、形態としてはそれ自体ペレット状であるもの、又はモノリス状担体上にコート層として形成されているものであってよい。また更に他の金属をイオン交換もしくは担持によって有していてもよい。

ゼオライトは周知のように一般式:



で表わされる結晶性アルミノケイ酸で、M(n価の金属)、x, yの違いによって、結晶構造中のトンネル構造(細孔径)が異なり、多くの種類のものが市販されているが、本発明の触媒のためのゼオライトとしては、NO_x分子径よりも僅かに大きい約5~10Åの細孔径を有するものが好ましい。

本触媒を製造するには、例えば、上記金属のイオン溶液で処理してイオン交換した合成ゼオライトを、アルミナゾル及びシリカゾルからなるバインダーと混練し、得られたスラリーを担

液でpHを5~6とし、ウォッシュコート用スラリーを調製した。

b) コーティング

コーゼライト製モノリス状ニハカム担体を水に浸漬し、余分な水を吹き払った後、上記a)で得られたスラリーに浸漬し、取出した後余分なスラリーを吹き払い、80℃で20分乾燥し、更にこれを250℃で1時間乾燥した。コート量は担体1g当たり100μである。

c) Pt, Rh イオン交換

上記のコート物をジエチレンジアミン白金溶液に浸漬して24時間放置し、担体1g当たり10μのPtをイオン交換した。その後、付着している余分な水を吹き払い、250℃で1時間乾燥した後、塩化ロジウム溶液に浸漬して24時間放置し、担体1g当たり0.2μのRhをイオン交換し、余分な水を吹き払った後、80℃で20分乾燥して排気ガス浄化用触媒Aを製造した。

実施例2

ゼオライトとして、最大細孔径 67\AA のモルデナイトを用いる以外は実施例1と同じ方法で、排気ガス浄化用触媒Bを製造した。

実施例3

実施例1b)で得られたコート物を硝酸パラジウム溶液に浸漬して24時間放置し、担体1g当たり10 μ のPdをイオン交換した。その後、付着している水を吹き払い、250℃で1時間乾燥してから塩化ロジウム溶液に浸漬して24時間放置し、担体1g当たり0.2 μ のRhをイオン交換した。付着した水を吹き払った後、80℃で20分間乾燥して排気ガス浄化用触媒Cを製造した。

実施例4

実施例1b)で得られたコート物を塩化ルテニウム溶液に浸漬して24時間放置し、担体1g当たり1.2 μ のRuをイオン交換した。付着した水を吹き払った後、80℃で20分間乾燥し、排気ガス浄化用触媒Dを製造した。

実施例5

実施例4における塩化ルテニウムの代わりに

でこれを塩化ロジウム溶液に浸漬し、担体1g当たり0.2 μ のRhを含浸担持させ、80℃で20分間乾燥して排気ガス浄化用触媒Fを製造した。

比較例2

比較例1b)で得られた焼成体を硝酸パラジウム溶液に浸漬して担体1g当たり10 μ のPdを含浸担持させ、水を吹き払って250℃で1時間乾燥した。次いで塩化ロジウム溶液に浸漬して担体1g当たり0.2 μ のRhを含浸担持させ、付着水を吹き払って80℃で20分間乾燥して触媒Gを製造した。

比較例3

比較例1b)で得られた焼成体を、塩化ルテニウム溶液に浸漬して、担体1g当たり1.2 μ のRuを含浸担持させ、水を吹き払い、80℃で20分間乾燥して触媒Hを製造した。

比較例4

比較例3における塩化ルテニウム溶液の代わりに塩化イリジウム溶液を用いるほかは比較例3の

塩化イリジウムを用いるほかは実施例4と同じ方法で排気ガス浄化用触媒Eを製造した。

比較例1

a) スラリー調製

アルミナ 末100部に、アルミナゾル(アルミナ含有率10%)70部、40wt%硝酸アルミニウム水溶液15部及び水30部を加えて攪拌混合し、コーティング用スラリーを調製した。

b) コーティング及び焼成

該スラリーを用い、実施例1b)と同様な方法でコーティング、乾燥を行なった。これを硝酸セリウム溶液に浸漬し、担体1g当たり0.2モルのCeを担持させ、700℃で1時間焼成した。

c) 貴金属担持

上記のようにして得られた焼成体をジエトロジアミン白金溶液に浸漬し、担体1g当たり10 μ のPtを含浸担持させ、付着した水を吹き払った後、250℃で1時間乾燥した。次の

操作を同様に行い、触媒Iを製造した。

試験例

上記各実施例及び比較例に係る触媒A～Iについて、耐久浄化性能試験を行なった。

該試験は触媒A～Iを、空燃比(A/F):2.0、空間速度(S.V.):60000 hr^{-1} 、触媒床温度:700℃の排気ガス環境下に5.0時間曝した後の各触媒について、

- (1) 入ガス温度600℃、A/F=1.8におけるHC、CO、NO_xの浄化率測定、及び
- (2) 触媒の定量分析による貴金属飛散率測定を行なった。

それらの結果を第1表及び第2表にそれぞれ示す。

第1表: A/F=1.8における浄化率(%)

	貴金属種	HC	CO	NO _x
A(実施例1)	Pt, Rh	81	84	58
B(2)	↑	77	82	51
C(3)	Pd, Rh	83	79	53
D(4)	Ru	72	74	60
E(5)	Ir	70	75	53

F(比較例1)	Pt, Rh	77	84	3
G(2)	Pd, Rh	80	81	3
H(3)	Ru	73	72	5
I(4)	Ir	73	72	0

第2表：貴金属飛散率(%)

	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir
A(実施例1)	2.1	—	4.6	—	—
B(2)	2.0	—	4.6	—	—
C(3)	—	1.3	4.9	—	—
D(4)	—	—	—	5.9	—
E(5)	—	—	—	—	5.3
F(比較例1)	3.0	—	9.7	—	—
G(2)	—	2.0	9.2	—	—
H(3)	—	—	—	22.2	—
I(4)	—	—	—	—	18.5

<発明の効果>

本発明の排気ガス浄化用触媒は、触媒能を有する金属でイオン交換されかつNO_x分子の取込みに通ずる細孔を持つゼオライトを担体上に担

持させたものであるため、リーン雰囲気においてもNO_xが選択的に細孔中の金属の活性サイトに吸着・反応し、浄化される触媒となった。

従って本発明の排気ガス浄化触媒を用いれば、リーン雰囲気走行でも大気中にNO_xを排出する恐れがなくなることから、エンジンの設定空燃比を大きくして、自動車の低燃費化を図ることができる。

また、ゼオライトへのイオン交換により貴金属が高度に分散されているためか、NO_xのみならずHCの除去率も向上するようになった。

更に、貴金属はイオン交換によりゼオライト中へ存在させたものであるため、貴金属特にRu及びIrは空気中に飛散しにくくなり、触媒の耐久性向上にも寄与できるようになった。

特許出願人 トヨタ自動車株式会社
同 株式会社 豊田中央研究所
代理人 弁理士 嶋 優 美 ほか2名



第1頁の続き

②発明者 近藤 四郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

TRANSLATION FROM JAPANESE

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 1-135541

(12) Unexamined Patent Gazette (A)

(51) Int. Cl.⁴: Classification Symbols: Internal Office Registration Nos.:

B 01 J 29/22

A-6750-4G

B 01 D 53/36 104

A-8516-4D

B 01 J 29/32

A-6750-4G

(43) Disclosure Date: May 29, 1989

Request for Examination: Not yet submitted

Number of Inventions: 1

(Total of 4 pages [in original])

(54) Title of the Invention: Exhaust Gas Cleaning Catalyst

(21) Application No. 62-292915

(22) Filing Date: November 19, 1987

(72) Inventor: Toru Tanaka

(72) Inventor: Shin'ichi Matsumoto

(72) Inventor: Shuji Tateishi

(72) Inventor: Hideaki Muraki

- (72) Inventor: Shiro Kondo
- (71) Applicant: Toyota Motor Corporation
- (71) Applicant: Toyota Central Research and Development Laboratories, Ltd.
- (74) Agent: Yumi Gaku, Patent Attorney (and two others)

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Exhaust Gas Cleaning Catalyst

2. Claims

An exhaust gas cleaning catalyst, characterized by comprising a zeolite that has been ion-exchanged with one or more metals selected from Pt, Pd, Rh, Ir, and Ru.

3. Detailed Description of the Invention

Field of Industrial Utilization

The present invention relates to an exhaust gas cleaning catalyst for automobiles, and more particularly to a catalyst capable of efficiently removing NO_x from oxygen-rich environments with lean air-fuel ratios.

Prior Art

Catalysts designed to reduce oxides of nitrogen (NO_x) while oxidizing carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (HC) are commonly used as exhaust gas cleaning catalysts for automobiles. Most of these catalysts are obtained by adding Pd, Pt, Rh, and other noble metals to an alumina coating layer on a refractory carrier, and optionally adding rare-earth metals (Ce, La, and the like) or oxides of base metals (such as Ni) as cocatalyst components, as described, for example, in JP (Kokoku) 58-20307.

The cleaning characteristics of such catalysts depend to a large extent on the air-fuel ratio setting of the engine, so when a lean mixture (that is, a high air-fuel ratio) is involved, the amount of oxygen (O₂) increases following combustion, promoting oxidation and inhibiting reduction. Conversely, a rich mixture with a low air-fuel ratio inhibits oxidation and promotes reduction. A catalyst operates at its optimum level near the theoretical air-fuel ratio ($A/F = 14.6$) with balanced oxidation and reduction.

Consequently, automobiles equipped with exhaust gas cleaning devices that have catalysts are operated such that the oxygen concentration of the exhaust system is sensed, and feedback control is implemented in order to keep the air-fuel mixture close to the ideal air-fuel ratio.

Problems Which the Invention is Intended to Solve

It is also known that automobiles are required to have adequate fuel economy, so an air-fuel mixture containing maximum excess oxygen should be combusted during normal travel. A drawback to this approach is that the air-fuel ratio produces a lean environment containing excess oxygen, and although HC and CO (which are the noxious components of exhaust gas) can still be removed by oxidation, NO_x cannot be removed by reduction because the O_2 adsorbed on the catalyst bed inhibits contact with the active metal. For this reason, it has been impossible in the past to use lean air-fuel mixtures in automobiles designed for thorough cleaning of exhaust gas with catalysts.

The present invention, which was devised in order to address these problems, is aimed at providing an exhaust gas cleaning catalyst capable of removing NO_x by reduction in the lean region and of adequately removing all the noxious components across a wide range, from the theoretical air-fuel ratio to the lean region.

Means Used to Solve the Aforementioned Problems

The exhaust gas cleaning catalyst of the present invention is characterized by comprising a zeolite that has been ion-exchanged with one or more metals selected from Pt, Pd, Rh, Ir, and Ru.

The proposed catalyst should be a zeolite in which the inherent cations (for example, Na^+ and K^+) commonly constituting a zeolite are replaced with one or more of the following: Pt, Pd, Rh, Ir, and Ru. The catalyst may be used in the form of original pellets or may be applied as a coating to a monolithic carrier. Other metals may also be introduced by ion exchange or deposition.

As is well known, zeolites are crystalline aluminosilicates expressed by the general formula



Depending on M (n-valent metal), x, and y, different tunnel structures (pore diameters) can be obtained in the crystal structure, and various types of zeolites are commercially available. A zeolite with a pore diameter of about 5–10 Å, which is slightly greater than the diameter of NO_x molecules, should preferably be used as the catalyst of the present invention.

The proposed catalyst may, for example, be produced by a method in which a synthetic zeolite treated and ion-exchanged with an ionic solution of the aforementioned metals is blended with a binder composed of alumina sol and silica sol, and the resulting slurry is baked after being applied to a carrier by wash coating. Alternatively, the synthetic zeolite may be ion-exchanged after being wash-coated.

Operation of the Invention

Zeolites, also called molecular sieves, have pores on the order of several angstroms, which is comparable to the size of a molecule. For this reason, NO_x can be selectively retained in the pores. Since the pores contain active sites created by the introduction of metals by ion exchange, the NO_x are adsorbed and reacted on the sites.

Working Examples

The present invention will now be described in further detail through working examples.

Working Example 1

(a) Slurry Preparation

A zeolite powder (Si/Al ratio: 30; maximum pore diameter: 5.4 Å) and water were added in amounts of 100 and 60 parts, respectively, to 60 parts of a binder mixture

composed of silica sol and alumina sol and obtained by mixing the two components in an Si/Al ratio of 30. The product was thoroughly agitated and adjusted to a pH of to 3–6 with an aluminum nitrate solution, yielding a slurry for wash coating.

(b) Coating

A cordierite monolithic honeycombed carrier was immersed in water, excess water was blown off, the carrier was immersed in the slurry prepared in (a) above, excess slurry was blown off after the carrier was taken out, and the coated carrier was dried first at 80°C for 20 minutes and then at 250°C for 1 hour. The coating amount was 100 g per liter of carrier.

(c) Pt, Rh Ion-exchange

The coated product was immersed in a dinitrodiamine-platinum solution and allowed to stand for 24 hours, whereby Pt was ion-exchanged in an amount of 1.0 g per liter of carrier. Excess deposited water was then blown off, and the product was dried for 1 hour at 250°C, immersed in a rhodium chloride solution, and allowed to stand there for 24 hours. Rh was ion-exchanged in an amount of 0.2 g per liter of carrier, excess water was blown off, and the product was dried for 20 minutes at 80°C, yielding exhaust gas cleaning catalyst A.

Working Example 2

Exhaust gas cleaning catalyst B was obtained by the same method as in Working Example 1 except that a mordenite with a maximum pore diameter of 6.7 Å was used as the zeolite.

Working Example 3

The coated material obtained in (b) of Working Example 1 was immersed in a palladium nitrate solution and allowed to stand there for 24 hours, whereby Pd was ion-exchanged in an amount of 1.0 g per liter of carrier. Excess deposited water was then blown off, and the material was dried for 1 hour at 250°C, immersed in a rhodium

chloride solution, and allowed to stand there for 24 hours, whereby Rh was ion-exchanged in an amount of 0.2 g per liter of carrier. Excess deposited water was blown off, and the product was then dried for 20 minutes at 80°C, yielding exhaust gas cleaning catalyst C.

Working Example 4

The coated material obtained in (b) of Working Example 1 was immersed in a ruthenium chloride solution and allowed to stand there for 24 hours, whereby Ru was ion-exchanged in an amount of 1.2 g per liter of carrier. Excess deposited water was blown off, and the product was then dried for 20 minutes at 80°C, yielding exhaust gas cleaning catalyst D.

Working Example 5

Exhaust gas cleaning catalyst E was obtained in the same manner as in Working Example 4 except that iridium chloride was used instead of the ruthenium chloride used in Working Example 4.

Comparative Example 1

(a) Slurry Preparation

Alumina sol (70 parts; alumina content: 10%), a 40-wt% aqueous solution of aluminum nitrate (15 parts), and water (30 parts) were added under agitation to 100 parts of alumina powder, yielding a coating slurry.

(b) Coating and Baking

The carrier was coated with the slurry and dried in the same manner as in (b) of Working Example 1. The coated carrier was immersed in a cerium nitrate solution, Ce was deposited in an amount of 0.2 mol per liter of carrier, and the product was baked for 1 hour at 700°C.

(c) Deposition of Noble Metals

The resulting baked product was immersed in a dinitrodiamine-platinum solution and impregnated/coated with Pt in an amount of 1.0 g per liter of carrier. Excess deposited water was blown off, and the product was then dried for 1 hour at 250°C. The dried product was immersed in a rhodium chloride solution, impregnated/coated with Rh in an amount of 0.2 g per liter of carrier, and dried for 20 minutes at 80°C, yielding exhaust gas cleaning catalyst F.

Comparative Example 2

The baked product obtained in (b) of Comparative Example 1 was immersed in a palladium nitrate solution and impregnated/coated with Pd in an amount of 1.0 g per liter of carrier. Excess deposited water was blown off, and the product was dried for 1 hour at 250°C. The dried product was immersed in a rhodium chloride solution, impregnated/coated with Rh in an amount of 0.2 g per liter of carrier, and dried for 20 minutes at 80°C after the deposited water had been blown off, yielding catalyst G.

Comparative Example 3

The baked product obtained in (b) of Comparative Example 1 was immersed in a ruthenium chloride solution and impregnated/coated with Ru in an amount of 1.2 g per liter of carrier. Excess water was blown off, and the product was dried for 20 minutes at 80°C, yielding catalyst H.

Comparative Example 4

The procedures were performed in the same manner as in Comparative Example 3 except that an iridium chloride solution was used instead of the ruthenium chloride solution used in Comparative Example 3, yielding catalyst I.

Test Examples

The catalysts A–I pertaining to the working and comparative examples were tested for extended cleaning performance.

In these tests, catalysts A–I were exposed to an exhaust gas for 50 hours at an air-fuel ratio (A/F) of 20, a space velocity (SV) of 60,000 hr⁻¹, and a catalyst bed temperature of 700°C, after which the following operations were performed.

- (1) The cleaning ratios of HC, CO, and NO_x were measured at an inlet gas temperature of 600°C and an A/F of 18, and
- (2) The scatter ratios of noble metals were measured by a quantitative analysis of the catalysts.

The results are shown in Tables 1 and 2.

Table 1. Cleaning ratios at A/F = 18

	Noble metal	HC	CO	NO _x
A (Working Example 1)	Pt · Rh	81	84	58
B (Working Example 2)	↑	77	82	51
C (Working Example 3)	Pd · Rh	83	79	53
D (Working Example 4)	Ru	72	74	60
E (Working Example 5)	Ir	70	75	53
F (Comparative Example 1)	Pt · Rh	77	84	3
G (Comparative Example 2)	Pd · Rh	80	81	3
H (Comparative Example 3)	Ru	73	72	5
I (Comparative Example 4)	Ir	73	72	0

Table 2. Scatter ratios of noble metals (%)

	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir
A (Working Example 1)	2.1	—	4.6	—	—
B (Working Example 2)	2.0	—	4.6	—	—
C (Working Example 3)	—	1.3	4.9	—	—
D (Working Example 4)	—	—	—	5.9	—
E (Working Example 5)	—	—	—	—	5.3
F (Comparative Example 1)	3.0	—	9.7	—	—
G (Comparative Example 2)	—	2.0	9.2	—	—
H (Comparative Example 3)	—	—	—	22.2	—
I (Comparative Example 4)	—	—	—	—	18.5

Merits of the Invention

The exhaust gas cleaning catalyst of the present invention is obtained by coating a carrier with a zeolite. The zeolite is ion-exchanged with metals having catalyst capabilities and is provided with optimal pores for receiving NO_x molecules. It is thus possible to provide a cleaning catalyst with which NO_x can be selectively adsorbed and reacted on active metal sites in the pores even in a lean environment.

Consequently, using the exhaust gas cleaning catalyst of the present invention prevents NO_x from escaping into the atmosphere even when the automobile is driven using a lean mixture, making it possible to increase the air-fuel ratio setting of the engine and to improve the fuel economy of the automobile.

Another merit is that the removal ratio is improved not only for NO_x but also for HC because the noble metals are finely dispersed by ion exchange throughout the zeolite.

Yet another merit is that the noble metals are introduced into the zeolite by ion exchange, and are thus less likely to scatter in the air (this is particularly true for Ru and Ir). As a result, a more durable catalyst is produced.